




MANUFACTURE OF RARE EARTH-BORON PERMANENT MAGNET

Patent number: JP61289605
Publication date: 1986-12-19
Inventor: MOHAMADO EICHI GANDEHARI
Applicant: UNION OIL CO
Classification:
- **International:** *H01F1/057; H01F1/032*; (IPC1-7): C22C38/00;
H01F1/08
- **European:** H01F1/057B8C
Application number: JP19850222880 19851008
Priority number(s): US19850745293 19850614

Also published as:

 EP0208807 (A)
 US4762574 (A)
 EP0208807 (B)

Report a data error he

Abstract not available for JP61289605

Abstract of corresponding document: **US4762574**

Permanent magnets are prepared by a method comprising mixing a particulate rare earth-iron-boron alloy with a particulate rare earth oxide, aligning the magnetic domains of the mixture, compacting the aligned mixture to form a shape, and sintering the compacted shape.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-289605

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月19日

H 01 F 1/08
C 22 C 38/00

7354-5E
7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 希土類-鉄-ホウ素永久磁石の製造方法

⑮ 特 願 昭60-222880

⑯ 出 願 昭60(1985)10月8日

優先権主張 ⑰ 1985年6月14日 ⑱ 米国(US) ⑲ 745293

⑳ 発 明 者 モハマド・エイチ・ガ アメリカ合衆国カリフォルニア州92621 プレア ウェス
ンデハリ ト ウォーリング1140

㉑ 出 願 人 ユニオン・オイル・コ アメリカ合衆国カリフォルニア州90017 ロサンゼルス
ンパニー・オブ・カリ サウス ボイルストン ストリート 461
フォルニア

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 希土類-鉄-ホウ素永久磁石の
製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (イ) 少なくとも1種の希土類金属、鉄及
びホウ素を含有する粒状合金を少なくとも1
種の粒状希土類酸化物を混合する段階；

(ロ) 混合物の磁区を磁界中で配列する段
階；

(ハ) 配列混合物を圧粉して成形体を形成
する段階；及び

(ニ) 圧粉した成形体を焼結する段階を備
える希土類-鉄-ホウ素永久磁石の製造方法。

2. 希土類金属が軽希土類である特許請求の範
囲第1項記載の方法。

3. 希土類金属がネオジムである特許請求の範
囲第2項記載の方法。

4. 希土類酸化物が重ランタニド酸化物である
特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. (イ) ネオジム、鉄及びホウ素を含有する

粒状合金を少なくとも1種の粒状重ランタニ
ド酸化物と混合する段階；

(ロ) 混合物の磁区を磁界中で配列する段
階；

(ハ) 配列混合物を圧粉して成形体を形成
する段階；及び

(ニ) 圧粉した成形体を焼結する段階
を備える希土類-鉄-ホウ素永久磁石の製造
方法。

6. 合金が更にニッケル、コバルトおよびそれ
らの混合物よりなる群の中から選ばれた強磁
性金属を含有する特許請求の範囲第1項又は
第5項記載の方法。

7. 重ランタニド酸化物が酸化ガドリニウム、
酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化
ホルミウム及びそれらの混合物よりなる群の
中から選ばれたものである特許請求の範囲第
4項又は第5項記載の方法。

8. 重ランタニド酸化物が酸化テルビウム、酸
化ジスプロシウム及びそれらの混合物よりな

る群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 更に、(ホ)焼結した成形体の焼なましを行う段階を備える特許請求の範囲第1項又は第5項記載の方法。
10. 1回だけ焼なまし段階を行う特許請求の範囲第9項記載の方法。
11. 特許請求の範囲第1項又は第5項記載の方法により製造した希土類-鉄-ホウ素永久磁石。
12. (イ)少なくとも1種の希土類金属、鉄及びホウ素を含有する粒状合金；及び
(ロ)少なくとも1種の粒状希土類酸化物を含む希土類-鉄-ホウ素永久磁石製造用組成物。
13. 希土類金属が軽希土類である特許請求の範囲第12項記載の組成物。
14. 希土類金属がネオジムである特許請求の範囲第13項記載の組成物。
15. 合金が更にコバルト、ニッケル及びそれら

の混合物よりなる群の中から選ばれた強磁性金属を含有する特許請求の範囲第12項記載の組成物。

16. 希土類酸化物が重ランタニド酸化物である特許請求の範囲第12項記載の組成物。
17. 重ランタニド酸化物が酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム及びそれらの混合物よりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第16項記載の組成物。
18. 重ランタニド酸化物が酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム及びそれらの混合物よりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第17項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明分野

この発明は、粉末や金組成物、希土類-鉄-ホウ素永久磁石の製造方法及びこの方法により製造した磁石に関する。

従来技術の説明

永久磁石(永久強磁性を示す材料)は、何年もの間、極めて普通の、有用な工業材料であった。この磁石の用途は、オーディオスピーカから電動機、発電機、計器及び多くの形の科学機器までにわたり多い。代表的には、この分野の研究は、恒常的増強さを有する永久磁石材料の開発に向けられ、コンピューター装置及び多くの他のデバイスに対して小形化が望まれるようになった最近では、特にそうである。

いっそう最近に開発され、商業的に成功した永久磁石は、希土類金属と強磁性金属との合金から粉末や金焼結技術により製造される。最も普通の合金は、サマリウム及びコバルトを含有し、実験式 SmCo_5 を有するものである。また、このような磁石は、所望の成形体の製作(特に焼結)を助けるように通常少量の他のサマリウム-コバルト合金を含有する。

しかし、サマリウム-コバルト磁石は、両合金元素が比較的希少であるので、著しく高価である。

そのため、この磁石の、電動機のような大量用途向け有用性は制限され、かくてこれより低い原子番号を一般に有し、比較的豊富である希土類金属及びいっそう安価である強磁性金属を利用した永久磁石材料の開発研究が鼓舞された。研究の結果、ネオジム、鉄及びホウ素を種々の割合で含有する極めて有望な組成物に到達した。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (式中、Rは軽希土類)で表される組成物についての進歩及び将来の有用性予想がエイ・エル・ロビンソン(A. L. Robinson)、「新強力磁石材料」、サイエンス(Science)第223巻、920~922ページ(1984年)に述べられる。

若干の組成物がエム・サガワ、エス・フジムラ、エヌ・トガワ、エイチ・ヤマモト及びワイ・マツウラ(M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsumura)、「Nd及びFeに基づく永久磁石用新材料」、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Journal of Applied Physics)第55巻、2083~2087ページ(1984年)に記載される。この報文において、種々の $\text{Nd}_x\text{B}_y\text{Fe}_{100-x-y}$ 組成物の結晶

学的特性及び磁気特性が報告され、粉末化 $\text{Nd}_{1.5}\text{B}_2\text{Fe}_{1.7}$ からの永久磁石の製造方法が述べられる。この報文では、高温において観察される磁気特性の減損が論じられ、少量のコバルトの合金への添加がこの減損を避けるのに有利であることが示される。

更に、組成物に関する常法がエム・サガワ、エス・フジムラ、エイチ・ヤマモト、ワイ・マツウラ及びケイ・ヒラガ(K. Hiraga)、「希土類-鉄-ホウ素正方晶系化合物に基づく永久磁石材料」、アイイーイーイー・トランスアクションズ・オン・マグネティックス(IEEE Transactions on Magnetics、第MAG-20巻、1984年9月、1584~1589ページ)により提供される。少量のテルビウム又はジスプロシウムの添加はネオジム-鉄-ホウ素磁石の保磁度を増加するといわれる； $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{1.7}\text{B}_2$ と $\text{Nd}_{1.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{1.7}\text{B}_2$ 磁石とが比較される。

発明の要約

一つの発明は、(イ)少なくとも1種の希土類金属、鉄及びホウ素を含有する粒状合金を少なくとも1種の粒状希土類酸化物と混合する段階；

(ロ)混合物の磁区を磁界中で配列する段階；

(ハ)配列混合物を圧粉して成形体(shape)を形成する段階；及び(ニ)圧粉した成形体を焼結する段階を備える希土類-鉄-ホウ素永久磁石の製造方法である。希土類酸化物は、重ランタニド酸化物の1種又は2種以上であることが好ましい。合金は、希土類-鉄-ホウ素合金の混合物であることができ、更に鉄の一部をコバルトのような他の強磁性金属で置換することができる。また、この発明は、この方法で用いる組成物及びこの方法により製造した製品をも包含する。

発明の詳細な記述

この発明において、「希土類」という用語は、原子番号57~71を有するランタニド元素及び若干のランタニド含有鉱中に通常見られ、化学的にランタニドに類似する、原子番号39のイットリウム元素を含む。

ここで用語「重ランタニド」とは、原子番号62及びこれより小さい番号の「軽希土類」を除いた、原子番号63~71を有するランタニド元素をいう。

「強磁性金属」は、鉄、ニッケル、コバルト及びこれらの金属の1種又は2種以上を含有する種々の合金を含む。強磁性金属及び永久磁石は、磁気ヒステリシス特性を示し、この場合、磁気誘導(induction)の、加えた磁界の強さ(ゼロから高い正值に、次いで高い負値に至りゼロに戻る。)に対するプロットがヒステリシスループである。

この発明にとって特に興味のあるヒステリシスループ上の点は、第2象限、すなわち「減磁曲線」にある。なぜならば、永久磁石を利用する装置の大部分は、減磁磁界の影響下に作動するからである。原点に関して対称であるループ上において、磁気誘導(B)がゼロに等しい磁界の強さ(H)の値を保磁力(H_0)と呼ぶ。これは、磁性体の品質の尺度である。加えた磁界の強さがゼロに等しい磁気誘導の値を残留誘導(B_r)という。Hの値はエルステッド(Oe)で表され、一方Bの値はガウス(G)で表される。特定の磁石成形体の長所を表す数字は、減磁曲線上の所定の点に対するB値とH値との積により得られる、ガウス-エルス

テッド(GOe)で表されるエネルギー積である。これらの単位記号を用いる場合、プレフィクス「K」は 10^3 を掛けることを示し、他方「M」は 10^6 を掛けることを示す。エネルギー積をBにたいしてプロットする場合、曲線の最大点に一点(BH_{max})が見られる；この点は、磁石を比較する指標としても有用である。固有保磁度(iH_0)は、(B-H)対Hのプロットにおいて(B-H)がゼロに等しい所で見られる。

この発明は、希土類-鉄-ホウ素合金に基づく永久磁石の製造方法であるが、この発明は、また前記方法に有用な組成物及び前記方法により製造された磁石をも含む。この方法は、磁区配列、成形体-形成、及び焼結段階を行う前に、粒状希土類-鉄-ホウ素合金を粒状希土類酸化物と混合することを含む。

この発明者による、1984年3月30日出願の米国同時係属米国特許出願番号第595290号明細書には、希土類-強磁性金属合金磁石における、粒状耐火性酸化物、炭化物、又は窒化物の磁石形成前にお

ける合金粉末への添加を含む方法により得られる保磁度の改良が記載される。方法の例として PrCo_5 に基く磁石組成物が示され、 Cr_2O_3 、 MgO 及び Al_2O_3 のような化合物を添加物として用いる場合、特に有効であることが確かめられた。

しかし、今や希土類-強磁性金属合金磁石に関して特に有効であるこれらの化合物は、ネオジム-鉄-ホウ素磁石に関しては同様に作用しなくて、実際には磁気特性を低下させる傾向があることが分かった。

この発明に用いる適当な希土類-鉄-ホウ素合金は、ロビンソンとかサガワらの前記報文で論じられたもの並びに業界で知られる他のものを含む。商業化のために現在一般に開発されている磁石は、ネオジム-鉄-ホウ素合金に基づくけれども、この発明は、1種又は2種以上の他の希土類、特に軽希土類と考えられるもの、がネオジムの全部又は若干部を置換する合金組成物にも適用することができる。更に、鉄の一部をコバルトのような1種又は2種以上の他の強磁性金属で置換すること

ができる。

合金は若干の方法で調製することができ、最も簡単に直接的な方法は、成分元素、例えばネオジム、鉄、及びホウ素を正しい割合で共に熔融することよりなる。調製合金は、通常引続いて粒度低下操作、好ましくは約200メッシュ(0.075mm直径)未満の粒子を製造するのにじゅうぶんな操作に付す。

磁石合金粉末に希土類酸化物、好ましくは合金と同様な粒度及び分布を有するもの、を添加する。酸化物は、合金を粒度低下させた後、合金と混合することができ又は粒度低下中、例えば合金がボールミル中に存在する間に添加することができる。合金と酸化物をじゅうぶん混合し、この混合物を配列、圧粉、及び焼結段階により磁石を製造するのに使用する。

希土類酸化物添加物は単一酸化物又は酸化物混合物とすることができる。重ランタニド酸化物が特に好ましく、中でも酸化ジスプロシウム及び酸化テルビウムが好ましい。(サガワらにより上記

アイイーイーイー・トランスアクションズ・オン・マグネティックスに報告されたジスプロシウム及びテルビウム金属の添加と同様な作用をするようである。)希土類酸化物の適当な量は、磁石合金粉末の約0.5～約10重量%である；約1～約5重量%を用いるのが一層好ましい。

特定の理論によりどのようなにも束縛されるつもりはないが、希土類酸化物が粒子境界で磁石合金の希土類金属と反応することはありうる。例として酸化ジスプロシウムとネオジム-鉄-ホウ素合金を用いると、この反応は合金粒子境界でジスプロシウム金属と酸化ネオジムを生成しうる。しかし、たとえジスプロシウム金属が生成するにしても、この発明は、ジスプロシウム金属を磁石合金に直接添加するのに比べて次の利点を与える：(1)酸化ジスプロシウムはジスプロシウム金属よりはるかに安価である；また、(2)粉末の混合は熔融金属の混合より著しく容易である。

別の利点として、酸化物の添加が、焼結磁石成形体に対して必要な引き続く熱処理を単純化しう

ることが今や明らかとなった。最高品質のネオジム-ホウ素焼結磁石を得るためには、焼結後、2段階熱処理(又は焼なまし)操作が有利であることがわかった；これは、例えば、約900℃に約2時間加熱し、次いで約650～700℃に約2時間加熱することが必要であることを示す。しかし、希土類酸化物を添加した場合、熱処理は1段階、約630～900℃で約2時間に減らすことができ、しかも高品質磁石を与える。(時には、磁気特性の改良が更に熱処理することにより得られる場合があるけれども。)

これらの利点のうちの若干は、價格的利点を除いて、粉末化希土類金属を磁石合金粒子に添加することにより得られる。この場合も、重ランタニドが好ましく、ジスプロシウム及びテルビウムが特に好ましい。粒度及び分布は、磁石合金と同様であることが好ましく、合金粉末と添加金属の単純混合が磁石製造のための配列、圧粉、及び焼結段階の前に行われる。

粉末混合物を磁界内に置き結晶軸及び磁区を配

列し、好ましくは粉末から成形体を形成す圧粉段階も同時に行う。次いで、この成形体を真空又は不活性雰囲気（アルゴンのような）の条件下に、焼結して良好な機械的保全性を有する磁石を形成する。代表的には、焼結温度約1060～約1100℃が用いられる。

この発明を利用することにより、希土類酸化物又は希土類金属粉末を添加することなく調製した磁石に比べて保磁度の増加した永久磁石が得られる。これは、通常、磁石残留誘導の減少を伴うが、それにもかかわらず磁石を電動機を含む多くの用途に対して一層有用にする。

この発明を、更に次の例によって説明するが、これは限定の意味でなく、発明は添付した特許請求の範囲によって定義される。これらの例において、すべての百分率組成は重量基準で示される。

例 1

見かけ組成33.5%Nd-65.2%Fe-1.3%Bを有する合金の調製を、元素ネオジウム、鉄、及びホウ素を共に誘導炉中、アルゴン雰囲気下に熔融するこ

とにより行った。合金を固化させた後、約1070℃に約96時間加熱して残存遊離鉄を存在する他の合金相に拡散させた。合金を冷却し、約70メッシュ（0.2mm直径）より小さい粒度に手工具で粉碎し、アルゴン雰囲気下に、トリクロロトリフルオロエタン中ボールミルにかけ、粒子直径の大部分が直径で約5～10マイクロメートルのものを得た。真空下に乾燥した後、合金は、磁石を製造するのに使用する準備がととのう。

合金粉末試料を使用し、次の操作を用いて磁石を製造した：

(1) 添加粉末を秤量し、秤量量の合金粉末に加える；

(2) 混合物をガラスびん中で数分間激しく手で振とうして、成分を均質に混合する；

(3) 約14.5K0eの横の磁界により磁区及び結晶軸を配列し、この間粉末混合物をダイ中でゆるやかに圧粉し、次いでダイに印加する圧力を20秒間に約 7×10^7 ニュートン/m²に増加する；

(4) 圧粉した未焼成磁石をアルゴン中、約1070℃

で1時間焼成し、次いで炉の冷部にすみやかに移し室温に放冷する；

(5) 冷却した磁石を約900℃でアルゴン中、約3時間焼なましを行い、次いで炉内で上記のようにしてすみやかに冷却する。

製造した磁石の特性を表Iにまとめて示す。これらのデータから、希土類酸化物の添加は、ネオジウム-鉄-ホウ素磁石の保磁度を顕著に改良するが、他の無機酸化物は、磁気特性に対し全く有害であることが分かる。

表 I

添 加 物		B _r	H _c	iH _c	
式	重量 パーセント	(ガウス ×10 ³)	(エルステッド ×10 ³)	(エルステッド ² ×10 ³)	BH _{max} (MG0e)
—	0	11.8	5.5	6.5	28.0
Tb ₂ O ₃	4	11.0	9.0	13.5	27.5
Al ₂ O ₃	1	0	0	0	0
MgO	1	0	0	0	0

例 2

例1の方法を用いるが、焼なましは約830℃で約3.5時間行う方法を用いて磁石を製造した。

表IIは、これらの磁石の特性をまとめて示す。データから、種々の希土類酸化物添加物又は酸化クロム添加物の磁気特性に及ぼす効果が分かる。

表 II

添加物	重量パーセント	B_r (ガウス $\times 10^3$)	H_c (エルステッド $\times 10^3$)	iH_c (エルステッド $\times 10^3$)	BH_{max} (MG Oe)
-	0	12.0	6.6	7.8	32.5
Dy ₂ O ₃	3	11.2	8.3	9.9	30
Y ₂ O ₃	3	11.4	5.2	6.1	25.5
CeO ₂	3	10.6	6.1	7.2	24.5
Sm ₂ O ₃	3	9.3	3.3	3.8	12
-	0	12.0	6.6	7.8	33
Gd ₂ O ₃	3	11.4	6.7	8.0	31
Tb ₂ O ₃	3	11.3	9.5	11.4	30.5
Ho ₂ O ₃	3	11.2	6.7	8.0	28.5
Er ₂ O ₃	3	11.1	5.7	6.6	27
Cr ₂ O ₃	0.75	11.7	6.2	7.3	30
-	0	11.9	5.8	6.7	30
Ta ₂ O ₅	3	11.0	6.3	7.5	27
Yb ₂ O ₃	3	9.1	2.7	3.7	8

例 3

例1に従うが、焼なましを約630℃で約2.5時間行う方法により酸化ジスプロシウムを含有する磁石を製造した。

表IIIに製造した磁石の特性を示し、これから酸化ジスプロシウム添加物の濃度を増加することにより一般に保磁度が増加することが分かる。

表 III

Dy ₂ O ₃ 添加 (重量パーセント)	B_r (ガウス $\times 10^3$)	H_c (エルステッド $\times 10^3$)	iH_c (エルステッド $\times 10^3$)	BH_{max} (MG Oe)
0	12.3	9.0	11.6	35
2	11.4	10.7	13.5	31.5
0	12.2	8.7	10.6	35
1	11.8	10.0	12.3	34
3	11.5	11.0	14.7	32
4	11.0	10.6	16.0	29
4	11.2	10.8	16.0	31

例 4

見かけの組成30%Nd-3.5%Dy-65.2%Fe-1.3%Bを有する磁石合金粉末を例1のように元素を共に溶解することにより調製し、これを用いて例1の方法、ただし焼なましを630℃で2.5時間行う方法により磁石を形成した；この磁石を「A」と名付ける。他の磁石（「B」と名付ける）は、例1に類似するネオジム-鉄-ホウ素合金粉末を用い、酸化ジスプロシウムを4%添加して、磁石Aに対して用いたと同様な熱処理を用いて調製した。

2種の磁石の特性を表IVにまとめて示し、これから希土類酸化物を添加した高品質Nd-Fe-B磁石を形成するのに用いられる条件は、ジスプロシウムが磁石合金の成分である場合に必要な条件と同一でないことが分かる。

表 IV

磁石	B_r (ガウス $\times 10^3$)	H_c (エルステッド $\times 10^3$)	iH_c (エルステッド $\times 10^3$)	BH_{max} (MG Oe)
A	10.9	7.6	9.1	27
B	11.0	10.6	16.0	29

例 5

見かけの組成30.5%Nd 3%Dy-65.2%Fe-1.3%Bを有する磁石合金粉末を例1に述べたように調製し、これを用いて例1の配列、圧粉及び焼結段階により磁石を製造した。

磁石の磁気特性を測定した後、約900℃で、約3時間の焼なましに付し、次いで焼なまし炉で約650℃に冷却し、すみやかに室温に冷却した；磁気特性を再び測定した。磁石を再び約670℃で約3時間焼なましを行い、次いで急冷し、磁気特性を測定した。

測定により得られた結果を表Vにまとめて示す。

これから、希土類酸化物を磁石合金に添加しなかった場合、高品質の磁石を調製するには、逐次

熱処理が必要であることが分かる。前例の磁石Bは、この例の最後に調製した磁石と特性がほぼ等しいが、後者に比べて材料及び製造費の両面で安価に製造できることが注目される。

表 V

焼なまし 温度℃	B_r (ガウス $\times 10^3$)	H_c (エルステッド $\times 10^3$)	iH_c (エルステッド $\times 10^3$)	BH_{max} (MG0e)
	11.0	7.6	9.2	29
900	11.0	10.0	12.5	20
670	11.2	10.4	18.5	30